

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 249/268

J1040 U.S. PTO
09/895163
07/02/01


In re patent application of

Hae-kyoung KIM

Group Art Unit: (Unassigned)

Serial No. (Unassigned)

Examiner: (Unassigned)

Filed: Concurrently

For: PARTIALLY FLUORINATED COPOLYMER BASED ON TRIFLUOROSTYRENE
AND SUBSTITUTED VINYL COMPOUND AND IONIC CONDUCTIVE POLYMER
MEMBRANE FORMED THERE FROM

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

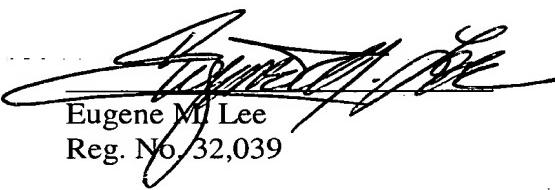
Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Korean Application No. 00-37394, filed June 30, 2000.

Respectfully submitted,


Eugene M. Lee
Reg. No. 32,039

July 2, 2001
Date

The Law Offices of Eugene M Lee, PLLC
2111 Wilson Boulevard Suite 1200
Arlington, D.C. 20001
Telephone: (703) 525-0978



040 U.S. PTO
09/895163
07/02/01

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 37394 호
Application Number

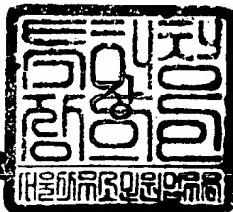
출원년월일 : 2000년 06월 30일
Date of Application

출원인 : 삼성전자 주식회사
Applicant(s)

2000 년 09 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0004
【제출일자】	2000.06.30
【국제특허분류】	C08J
【국제특허분류】	C08F
【국제특허분류】	C07C
【발명의 명칭】	트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공중합체 및 이로부터 형성된 이온 전도성 고분자막
【발명의 영문명칭】	Partially fluorinated copolymer based on trifluorostyrene and substituted vinyl compound and ion conductive polymer layer formed therefrom
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	조혁근
【대리인코드】	9-1998-000544-0
【포괄위임등록번호】	2000-002820-3
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-002816-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김혜경
【성명의 영문표기】	KIM, Hae Kyoung
【주민등록번호】	690105-2675815

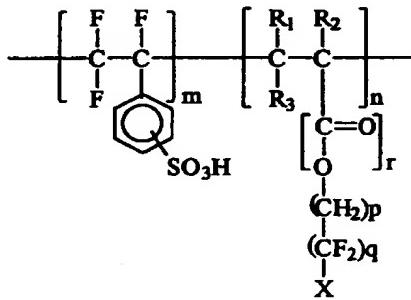
【우편번호】 449-900
【주소】 경기도 용인시 기흥읍 농서리 산14-1
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
이영필 (인) 대리인
조혁근 (인) 대리인
이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 5 면 5,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 8 항 365,000 원
【합계】 399,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공중합체, 이를 포함하는 이온 전도성 고분자막 및 이 이온 전도성 고분자막을 구비하는 연료전지를 제공한다. 상기 부분불소화된 공중합체는 화학식 1로 표시된다.

<화학식 1>



상기식중, R₁, R₂, 및 R₃은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH₃이고, X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고, m은 0보다 큰 정수이고, n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다. 화학식 1의 공중합체는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하고 있고, 상기 반복단위들중 일부에 가교결합이 형성되기도 한다. 상기 공중합체는 저렴한 가격으로 이온 전도성 고분자막으로 제조가능하다. 이와 같이 얻어진 이온 전도성 고분자막은 기계적 물성이 우수하며, 특히 그 일부에 가교결합이 형성된 공중합체는 스웰링 정도를 종래의 경우에 비하여 줄일 수 있으며 연료의 크로스-오버를 줄일 수 있는 잇점이 있다. 따라서 이 이온 전도성 고분자막을 이용하면 연료전지의 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

1020000037394

2000/9/2

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공중합체 및 이로부터 형성된 이온 전도성 고분자막{Partially fluorinated copolymer based on trifluorostyrene and substituted vinyl compound and ion conductive polymer layer formed therefrom}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 종래기술에 따른 수소 이온 교환막 연료전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 합성예 1에 따라 제조된 이온 전도성 고분자막의 온도에 따른 이온 전도도 변화를 나타낸 그래프이고,

도 3은 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 직접메탄을 연료전지에 있어서, 전류밀도에 따른 셀 포텐셜 변화를 나타낸 그래프이다.

<도면의 주요 부호에 대한 간단한 설명>

11... 수소 이온 교환막 12, 13... 측매층

14, 15... 지지층 16... 집전체

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 부분불소화된 공

중합체와 이로부터 형성된 이온 전도성 고분자막에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하며, 부분적으로 불소화된 공중합체와 이 공중합체로 이루어져 기계적 물성이 우수하고, 물의 흡수로 인한 스웰링 정도를 줄일 수 있는 이온 전도성 고분자막과 이 이온 전도성 고분자막을 갖고 있는 연료전지에 관한 것이다.

- <8> 최근 휴대용 전자기기 및 무선통신기기의 발달과, 연료전지를 이용한 고성능 연료전지의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이와 같이 연료전지의 효율을 향상시키기 위해서는 높은 이온 전도성과 더불어 연료 특히 메탄올의 크로스-오버(cross-over)를 줄일 수 있는 고분자막이 절대적으로 필요하다.
- <9> 연료전지는 연료 가스와 산화제 가스를 전기화학적으로 반응시켜 생기는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 새로운 발전시스템으로 이는 고온(500 내지 700°C)에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200°C 근방에서 작동하는 인산전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100°C 이하에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지, 고분자 전해질형 연료전지 등이 있다.
- <10> 상기 고분자 전해질형 연료전지로는 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)과 액상의 메탄올을 직접 연료로 애노드에 공급하여 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) 등이 있다. 고분자 전해질형 연료전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 미래의 청정 에너지원으로서, 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높다. 또한, 상온에서 작동가능하고 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용가능하다.

- <11> PEMFC는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산해내는 전력 생성 시스템으로서, 이러한 셀의 기본적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같다.
- <12> 도 1을 참조하면, 연료전지는 애노드와 캐소드사이에 수소 이온 교환막(11)이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다.
- <13> 상기 수소 이온 교환막(11)은 두께가 50 내지 200 μm 이며 고체 고분자 전해질로 되어 있고, 애노드와 캐소드는 각각 반응기체의 공급을 위한 지지층(14), (15)과 반응기체의 산화/환원반응이 일어나는 촉매층(12), (13)으로 되어 있는 가스확산전극(이하, 캐소드와 애노드를 통칭하여 가스 확산 전극'이라고 함)으로 이루어져 있다. 도 1에서 참고번호(16)는 집전체를 나타낸다.
- <14> 상술한 바와 같은 구조를 갖는 PEMFC는 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서 는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소 이온과 전자로 전환된다. 이 때 수소 이온은 수소이온교환막(11)을 거쳐 캐소드로 전달된다.
- <15> 반면, 캐소드에서는 환원반응이 일어나 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되며, 산소 이온은 애노드로부터의 수소 이온과 반응하여 물분자로 전환된다. 도 1에 도시되어 있는 바와 같이, PEMFC의 가스 확산 전극에서 촉매층(12), (13)은 지지층(14), (15) 상부에 각각 형성되어 있다. 이 때 지지층(14), (15)은 탄소천 또는 탄소종이로 이루어져 있고, 반응기체와 수소이온교환막(11)에 전달되는 물 및 반응 결과 생성된 물이 통과하기 쉽도록 표면처리되어 있다.
- <16> 한편, 직접 메탄을 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는, 상술한 PEMFC와 동일한 구조이나, 반응기체로서 수소 대신 액체상태의 메탄올을 애노드에 공급하여 촉매

의 도움으로 산화반응이 일어나서 수소이온과 전자 및 이산화탄소가 발생된다. 이러한 DMFC는 PEMFC에 비하여 전지효율이 떨어지나, 액체 상태로 연료가 주입되므로 휴대용 전자기기용으로 응용하기가 보다 용이하다는 잇점이 있다.

<17> 상술한 연료전지에서는 애노드와 캐소드 사이에 개재되는 수소 이온 교환막으로서 이온 전도성 고분자막을 사용하는 것이 통상적이다. 이 고분자막은 연료전지의 전해질로서 애노드에서 생성된 수소 이온을 캐소드쪽으로 전달하는 역할을 수행할 뿐만 아니라 애노드와 캐소드의 연료가 서로 혼합되는 것을 방지하는 역할을 한다. 이와 더불어 상기 고분자막은 술포닐기(sulfonyl group)를 갖는 고분자 전해질로 이루어지며, 이는 물을 함유하고 있고 이 물을 매개체로 하여 고분자 전해질을 구성하는 고분자의 체인에 있는 술폰산기가 해리되어 술포닐기를 생성함으로써 이온전도성을 띠게 된다.

<18> 상기 이온 전도성 고분자막은 그 자체의 이온전도도가 높아야 할 뿐만 아니라 전기 화학적인 안전성과 더불어 멤브레인으로서의 기계적 물성 및 작동온도에서의 열적 안정성 및 저항을 줄이기 위한 박막으로서 제조가능성 등이 고려되어야 한다. 또한, 제조단가가 저렴해야 하며 액체를 함유할 때의 스웰링에 의한 영향이 작아야 한다.

<19> 현재 이온 전도성 고분자막으로는 폴리테트라플루오로에틸렌 백본에 술포닐기가 측쇄를 이루고 있는 고분자막이 가장 널리 사용된다. 그런데 이 고분자막은 제조단가가 비싸고 제조상의 어려움으로 인하여 실용성이 낮은 편이다. 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 부분적으로 불소화된 폴리머인 폴리트리플루오로스티렌로 된 이온 전도성 고분자막이 제안되었다(미국 특허 제5,422,411호, 제5,498,639호, 제5,602,185호, 제5,684,192호, 제5,773,480호 및 제5,834,523호). 그런데 이러한 이온 전도성 고분자막은 너무 부서지기 쉬워서 실질적으로 사용하기가 힘들다. 이러한 문제점을 해결하여 고분자

막의 강도를 증가시키기 위하여 트리플루오로스티렌과 이와 중합가능한 모노머(예를 들어, 측쇄의 길이가 길고 불소를 함유하고 있는 모노머인 헵타데카플루오로 데실 아크릴레이트, 헵타 데카플루오로데센, 하이드록시프로필 메타크릴레이트, 하이드록시부틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트)로 이루어진 공중합체를 이용하여 그 기계적 물성을 개선하고자 하였다.

<20> 한편, 이온 전도성 고분자막을 연료전지에 사용하는 경우, 고분자막이 물을 흡수함으로써 수소 이온의 전도를 가능하게 하는 시스템으로 구성되어 있다. 이 때 고분자막이 물을 흡수하게 되면 스웰링이 일어나어 막의 두께 및 면적이 변화되게 된다. 그런데 물의 흡수로 스웰링 정도가 큰 경우에는 건조상태와 완전히 흡습된 상태가 달라짐으로 인하여 제조상의 어려움이 발생된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<21> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결할 수 있는 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물을 기초로 한 공중합체를 제공하는 것이다.

<22> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 공중합체로 이루어져 물을 흡수하더라도 스웰링 정도가 줄어들 뿐만 아니라 기계적 물성이 우수한 이온 전도성 고분자막을 제공하는 것이다.

<23> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 이온 전도성 고분자막을 구비함으로써 효율이 향상된 연료전지를 제공하는 것이다.

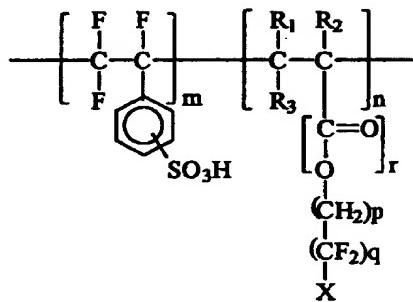
【발명의 구성 및 작용】

<24> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 트리플루오로스티렌 반

복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 제공한다.

<25> <화학식 1>

<26>



<27> 상기식중, R_1 , R_2 , 및 R_3 은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH_3 이고,

<28> X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

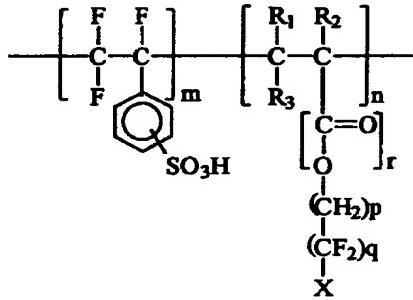
<29> m은 0보다 큰 정수이고,

<30> n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다.

<31> 본 발명의 두번째 기술적 과제는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이온 전도성 고분자막에 의하여 이루어진다.

<32> <화학식 1>

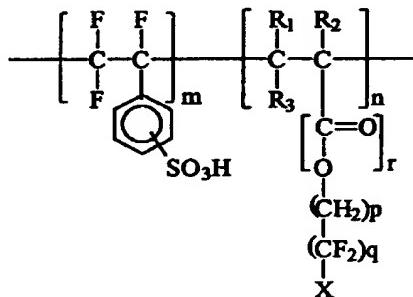
<33>



- <34> 상기식중, R_1 , R_2 , 및 R_3 은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH_3 이고 ,
- <35> X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,
- <36> m은 0보다 큰 정수이고,
- <37> n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다.
- <38> 본 발명의 세번째 기술적 과제는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이온 전도성 고분자막을 갖는 것을 특징으로 하는 연료전지에 의하여 이루어진다.

<39> <화학식 1>

<40>



- <41> 상기식중, R_1 , R_2 , 및 R_3 은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH_3 이고 ,
- <42> X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,
- <43> m은 0보다 큰 정수이고,
- <44> n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다.
- <45> 바람직하게는, 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체에서, m은 1 내지 50의 정수이고, n은 0, 1 내지 50의 수이고, p는 0, 1 내지 12의 정수이고, q는 0, 1 내지 12의 정수이다. 그리고 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체의 중량평균분자량은 3만 내지 50만인 것이 바람직하다. 만약 화학식 1의 부분불소화된 공중합체의 중량평균분자량

이 3만 미만인 경우에는 필름으로 만들기가 어렵고 50만을 초과하는 경우에는 유기용매에 대한 용해도가 저하되므로 바람직하지 못하다.

<46> 본 발명에 따른 화학식 1의 부분불소화된 공중합체는 트리플루오로스티렌 모노머와 치환된 비닐 화합물 모노머를 중합한 다음, 이를 술폰화하여 얻은 것이다. 여기에서, 트리플루오로스티렌 모노머의 구체적인 예로는 α , β , β -트리플루오로스티렌이 있고, 헵타데카플루오로 데실 메타아크릴레이트(heptadecafluoro decyl methacrylate), 헵타데카플루오로 데센(heptadecafluoro decene), 헵타데카플루오로 데실 아크릴레이트 등이 있다.

<47> 상기 트리플루오로스티렌과 치환된 비닐 화합물 모노머간의 중합반응에 대하여 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

<48> 상기 중합 방법으로는 에멀션 중합방법을 사용하며, 중합반응시 중합 촉매를 부加하기도 한다. 이 때 중합촉매로는 과황산칼륨(potassium persulfate) 등을 이용한다.

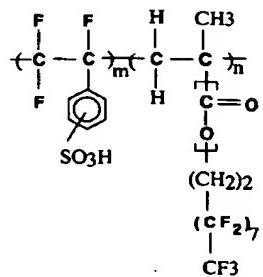
<49> 중합반응이 완결되면 에멀션화제를 제거한 다음, 클로로술폰산을 이용하여 술폰화반응을 행한다. 이 때 술폰화정도는 사용하는 시약의 양을 조절하여 가능하다. 그리고 에멀션화제로는 도데실아민 하이드로클로라이드, 소듐 스테아레이트(sodium stearate) (soap) 등을 사용한다.

<50> 술폰화반응이 완결된 코폴리머는 이를 포함한 용액을 캐스팅하거나 핫 프레스 방법에 따라 원하는 두께의 막으로 제조하면 연료전지의 전해질 즉, 이온 전도성 고분자막을 얻을 수 있다.

<51> 상기 화학식 1의 공중합체는, 특히 화학식 2 내지 5의 화합물인 것이 바람직하다.

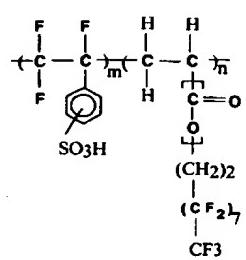
<52> <화학식 2>

<53>



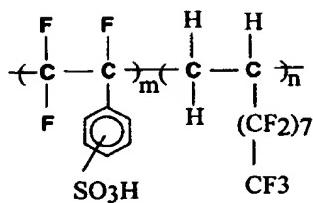
<54> <화학식 3>

<55>



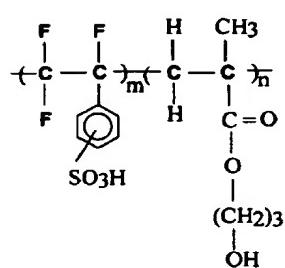
<56> <화학식 4>

<57>



<58> <화학식 5>

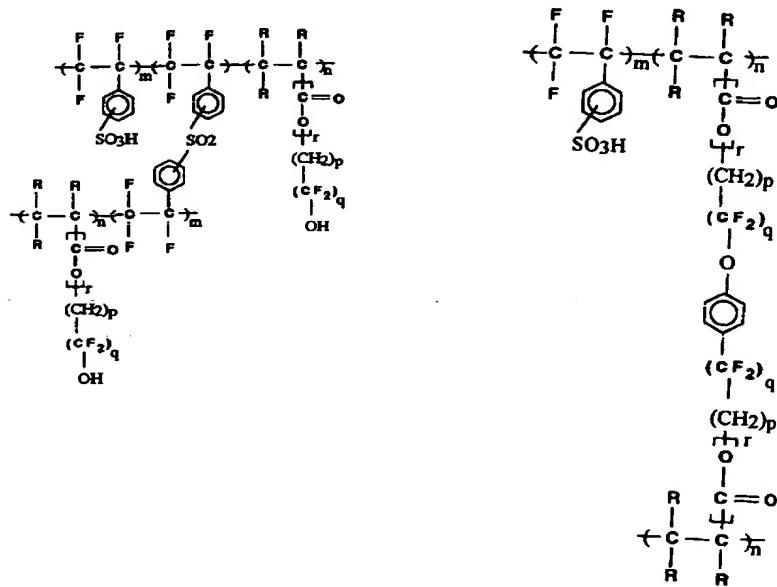
<59>



<60> 상기식중, m은 0보다 큰 정수이고, n은 0 이상의 정수이다.

- <61> 상기 화학식 1의 공중합체는 1분자속에 불포화기를 2개 이상 가진 다관능성 모노머인 가교성 모노머를 이용하여 그 일부에 가교결합을 형성할 수 있다. 이러한 가교결합 형성반응은 화학식 1의 공중합체에 가교성 모노머를 부가하여 얻은 혼합물을 캐스팅하거나 핫 프레스하여 고분자막을 형성하는 과정에서 일어난다.
- <62> 상기 가교성 모노머로는 디비닐벤젠, 디알릴 에테르, 트리알릴 에테르, 디글리시딜 에테르 및 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다. 이와 같이 가교성 모노머를 이용하여 공중합체의 일부에 가교결합을 형성하면 전기전도도는 약간 저하되지만, 건조때 부피와 젖었을 때의 부피 차이가 작아져 스웰링정도가 줄어드는 잇점이 있다.
- <63> 하기 구조식의 화합물들은 가교성 모노머로서 디비닐벤젠을 사용하는 경우 얻어지는 것들이다.

<64>



- <65> 상기식중, m 은 0보다 큰 정수이고, n 과 p 와 r 은 0 이상의 정수이다.

<66> 한편, 본 발명에 따른 연료전지는 화학식 1의 공중합체로 된 이온전도성 고분자막의 양면에 측매층을 형성한 다음, 이를 전극 지지층과 본딩처리하여 멤브레인 & 전극 어셈블리(MEA)를 제조한다. 이와 같이 완성된 MEA의 양면에 집전체를 장착함으로써 제조 가능하다.

<67> 이하, 본 발명을 하기 합성예 및 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<68> 합성예 1

<69> 미케니컬 스터러(mechanical stirrer)가 장착된 4구 반응 플라스크에 α , β , β -트리플루오로스티렌 80g과 헵타데카플루오로 데실 메타아크릴레이트 15g과 탈이온수 600ml와 도데실아민 하이드로클로라이드 9.5g을 부가하여 이를 혼합하였다. 이 때 반응 플라스크 내부는 질소 분위기로 유지하였다. 반응 플라스크 내부에 질소 가스 퍼지를 30분 정도 실시한 후, 반응 혼합물의 온도를 55°C로 유지하였다.

<70> 이후, 상기 반응 혼합물에 과황산칼륨 0.35g을 탈이온수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 55°C로 유지하면서 72시간동안 반응을 실시하였다.

<71> 그 후, 반응 혼합물에 염화나트륨 30g을 첨가하고, 이를 진공조건하에서 여과하여 공중합체 분말을 얻었다. 얻어진 공중합체 분말을 탈이온수로 세척한 다음, 찬 메탄올로 다시 세척하였다. 세척이 완결된 분말을 상온에서 하루동안 건조시킨 다음, 상온의 진공오븐에서 5 내지 6시간동안 건조시켰다.

<72> 상기 과정에 따라 얻은 공중합체 4.78g을 클로로포름 300ml에 완전히 용해시킨 다

음, 클로로슬픈산 2cc를 주사기를 통하여 부가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 65°C에서 3시간동안 반응시킨 다음, 반응 혼합물을 상온까지 식혔다. 그 후, 반응 혼합물로부터 용매를 데칸트하여 제거한 다음, 여기에 메탄올을 첨가하였다. 이어서, 상기 결과물로부터 용매를 감압증발하여 화학식 2의 슬픈화된 공중합체를 얻었다. 이 코폴리머에서, m은 9이고 n은 2이며, 중량평균분자량은 95000이었다.

<73> 합성예 2

<74> 미케니컬 스터리(mechanical stirrer)가 장착된 4구 반응 플라스크에 α , β , β -트리플루오로스티렌 50g과 헵타데카플루오로 데실 메타아크릴레이트 10g과 탈이온수 400mL와 도데실아민 하이드로클로라이드 5.0g을 부가하여 이를 혼합하였다. 이 때 반응 플라스크 내부는 질소 분위기로 유지하였다. 반응 플라스크 내부에 질소 가스 퍼지를 30분정도 실시한 후, 반응 혼합물의 온도를 55°C로 유지하였다.

<75> 이후, 상기 반응 혼합물에 과황산칼륨 0.25g을 탈이온수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 55°C로 유지하면서 72시간동안 반응을 실시하였다.

<76> 그 후, 반응 혼합물에 염화나트륨 25g을 첨가하고, 이를 진공조건하에서 여과하여 공중합체 분말을 얻었다. 얻어진 공중합체 분말을 탈이온수로 세척한 다음, 찬 메탄올로 다시 세척하였다. 세척이 완결된 분말을 상온에서 하루동안 건조시킨 다음, 상온의 진공오븐에서 5 내지 6시간동안 건조시켰다.

<77> 상기 과정에 따라 얻은 공중합체 6g을 클로로포름 300mL에 용해한 다음, 여기에 클로로슬픈산 1.2cc를 주사기를 통하여 적가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 65°C에서 3시

간동안 반응시켰다.

<78> 그 후, 반응 혼합물을 상온까지 식혀서 위의 용매를 데칸트하여 제거해냈다. 그리고 나서 나머지 결과물에 메탄올을 첨가한 다음, 이 혼합물내에 존재하는 용매 성분을 감압 증발하여 제거하여 하기 화학식 3의 술풀화된 공중합체를 얻었다. 이 코폴리머에서 m 은 8이고 n 은 2이며, 중량평균분자량은 80700이었다.

<79> 합성 예 3

<80> 미케니컬 스터러가 장착된 4구 플라스크에 α , β , β -톨리플루오로스티렌 20g과 헵타데카플루오로데센 5g과 탈이온수 400ml와 도데실아민 하이드로클로라이드 2.9g을 부가하여 넣고, 이를 충분히 혼합하였다. 이 때 플라스크의 내부를 질소 가스 분위기로 만들었다.

<81> 상기 반응 플라스크 내부에 질소 가스를 30분동안 퍼지한 다음, 반응 혼합물의 온도를 55°C로 조절하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 일정하게 유지한 다음, 과황산 칼륨 0.2g을 탈이온수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물을 72시간동안 반응시켰다.

<82> 반응이 완결되면, 반응 혼합물에 얼음과 염화나트륨 25g을 첨가한 다음, 이를 진공여과하여 분말을 얻었다. 얻은 분말을 탈이온수로 세척하고 나서 찬 메탄올로 세척하였다. 이후, 얻어진 결과물을 상온에서 하루동안 건조한 다음, 상온의 진공 오븐에서 5 내지 6시간동안 건조하였다.

<83> 상기 과정에 따라 얻은 공중합체 6g을 클로로포름 300ml에 용해한 다음, 여기에 클로로술폰산 1.2cc를 주사기를 통하여 적가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 65°C에서 3시

간동안 반응시켰다.

<84> 그 후, 반응 혼합물을 상온까지 식혀서 위의 용매를 데칸트하여 제거해냈다. 그리고 나서 나머지 결과물에 메탄올을 첨가한 다음, 이 혼합물내에 존재하는 용매 성분을 감압 증발하여 제거하여 하기 화학식 4의 술폰화된 공중합체를 얻었다. 이 코폴리머에서 m 은 13이고 n 은 3이며, 중량평균분자량은 82500이었다.

<85> 합성예 4

<86> 미케니컬 스터러가 장착된 4구 플라스크에 α , β , β -톨리플루오로스티렌 90g과 하이드록시프로필 메타크릴레이트 30g과 탈이온수 500mℓ와 도데실아민 하이드로클로라이드 11.8g을 부가하여 넣고, 이를 충분히 혼합하였다. 이 때 플라스크의 내부를 질소 가스 분위기로 만들었다.

<87> 상기 반응 플라스크 내부에 질소 가스를 30분동안 퍼지한 다음, 반응 혼합물의 온도를 55°C로 조절하였다.

<88> 이후, 반응 혼합물의 온도를 일정하게 유지한 다음, 과황산 칼륨 0.445g을 탈이온 수 5g에 용해한 용액을 주사기를 통하여 주입하였다. 이어서, 반응 혼합물의 온도를 55°C로 유지하면서 72시간동안 반응시켰다.

<89> 반응이 완결되면, 반응 혼합물에 염화나트륨 30g을 첨가한 다음, 이를 진공여과하여 분말을 얻었다. 얻은 분말을 탈이온수로 세척하고 나서 찬 메탄올로 세척하였다. 이후, 얻어진 결과물을 상온에서 하루동안 건조한 다음, 상온의 진공 오븐에서 5 내지 6시간동안 건조하였다.

<90> 상기 과정에 따라 얻은 공중합체 8.5g을 클로로포름 500mℓ에 용해한 다음, 여기에

클로로술폰산 1.6cc를 주사기를 통하여 적가하였다. 이어서, 반응 혼합물을 68℃에서 3시간동안 반응시켰다.

<91> 그 후, 반응 혼합물을 상온까지 식혀서 위의 용매를 데칸트하여 제거해냈다. 그리고 나서 나머지 결과물에 메탄올을 첨가한 다음, 이 혼합물내에 존재하는 용매 성분을 감압 증발하여 제거하여 하기 화학식 5의 술폰화된 공중합체를 얻었다. 이 코폴리머에서, m은 15이고 n은 14이며, 중량평균분자량은 93000이었다.

<92> 상기 합성예 1에 따라 제조된 이온 전도성 고분자막의 온도에 따른 이온 전도도 변화를 조사하여 도 2에 나타내었다.

<93> 도 2를 참조하면, 합성예 1의 이온 전도성 고분자막이 연료전지의 수소 이온 전도성 막으로서 요구되는 $0.1S/cm$ 이상의 이온전도를 가진다는 것을 알 수 있었다.

<94> 실시예 1

<95> 합성예 1에 따라 얻은 술폰화된 공중합체를 100℃의 온도에서 23Mton의 압력에서 5분간 프레스하여 이온 전도성 고분자막을 제조하였다.

<96> 상기 이온전도성 고분자막의 양면에 촉매층을 형성한 다음, 이를 전극 지지층과 본딩처리하여 멤브레인 & 전극 어셈블리(MEA)를 제조하였다. 이와 같이 완성된 MEA의 양면에 집전체를 장착하여 수소이온교환막 연료전지(PEMFC)를 제조하였다.

<97> 실시예 2

<98> 합성예 1에 따라 얻어진 술폰화된 공중합체 대신 합성예 2에 따라 얻어진 술폰화된 공중합체를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 수소

이온교환막 연료전지를 제조하였다.

<99> 실시예 3

<100> 합성예 1에 따라 얻은 슬픈화된 공중합체를 100°C의 온도에서 23Mton의 압력에서 5분간 프레스하여 이온 전도성 고분자막을 제조하였다.

<101> 상기 이온전도성 고분자막의 양면에 촉매층을 형성한 다음, 이를 전극 지지층과 본딩처리하여 멤브레인 & 전극 어셈블리(MEA)를 제조하였다. 이와 같이 완성된 MEA의 양면에 집전체를 장착하여 직접메탄을 연료전지(DMFC)를 제조하였다.

<102> 상기 실시예 1 내지 2에 따라 제조된 연료전지의 효율을 조사하였다.

<103> 그 결과, 실시예 1 내지 2의 연료전지는 효율특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

<104> 한편, 도 3은 실시예 3의 DMFC 전지에 있어서, 전류밀도에 따른 셀 포텐셜 변화를 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 본 발명의 합성예 1에 따라 제조된 공중합체로 된 이온 전도성막을 채용하고 있는 DMFC의 효율 특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<105> 화학식 1의 공중합체는 트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하고 있고, 상기 반복단위들중 일부에 가교결합이 형성되기도 한다. 상기 공중합체는 저렴한 가격으로 이온 전도성 고분자막으로 제조가능하다. 이와 같이 얻어진 이온 전도성 고분자막은 기계적 물성이 우수하며, 특히 그 일부에 가교결합이 형성된 공중합체는 스웰링 정도를 종래의 경우에 비하여 줄일 수 있으며 연료의 크로스-오버를 줄일

1020000037394

2000/9/2

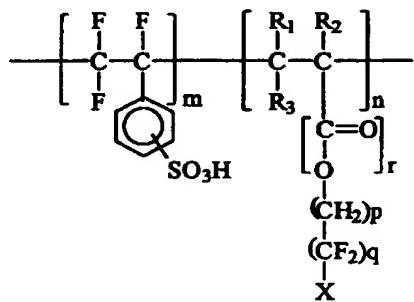
수 있는 잇점이 있다. 따라서 이 이온 전도성 고분자막을 이용하면 연료전지의 효율을 향상시킬 수 있게 된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체:

<화학식 1>



상기식중, R_1 , R_2 , 및 R_3 은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH_3 이고 ,

X 는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고 ,

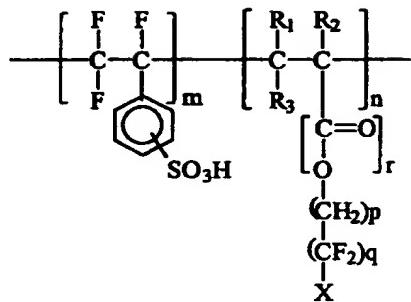
m 은 0보다 큰 정수이고 ,

n 과 p 와 q 와 r 은 각각 0 이상의 정수이다.

【청구항 2】

트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이온 전도성 고분자막.

<화학식 1>



상기식중 , R_1 , R_2 , 및 R_3 은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH_3 이고 ,

X 는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

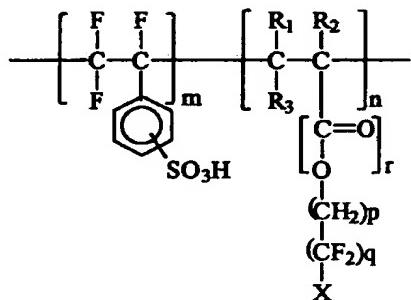
m 은 0보다 큰 정수이고,

n 과 p 와 q 와 r 은 각각 0 이상의 정수이다.

【청구항 3】

트리플루오로스티렌 반복단위와 치환된 비닐 화합물 반복단위를 포함하는 화학식 1의 부분불소화된 공중합체를 포함하는 이온 전도성 고분자막을 갖는 것을 특징으로 하는 연료전지 .

<화학식 1>



상기식중 , R_1 , R_2 , 및 R_3 은 서로에 관계없이 F, H 또는 CH_3 이고 ,

X는 하이드록시기 또는 트리플루오로메틸기이고,

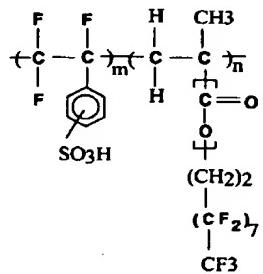
m은 0보다 큰 정수이고,

n과 p와 q와 r은 각각 0 이상의 정수이다.

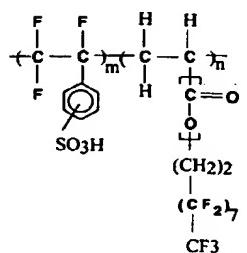
【청구항 4】

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1의 부분불소화된 공중합체가 화학식 2 내지 5의 화합물인 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이온 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

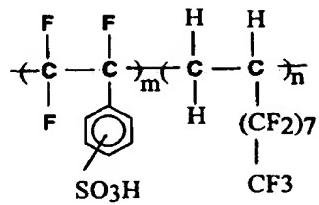
<화학식 2>



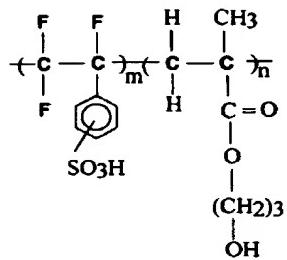
<화학식 3>



<화학식 4>



<화학식 5>



【청구항 5】

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체에서, m 은 1 내지 50의 정수이고, n 은 0, 1 내지 50의 수이고, p 는 0, 1 내지 12의 정수이고, q 는 0, 1 내지 12의 정수인 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이온 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

【청구항 6】

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1의 부분불소화된 공중합체의 중량평균분자량은 3만 내지 50만인 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이온 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

【청구항 7】

제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 있어서, 가교성 모노머를 이용하여 부분적으로

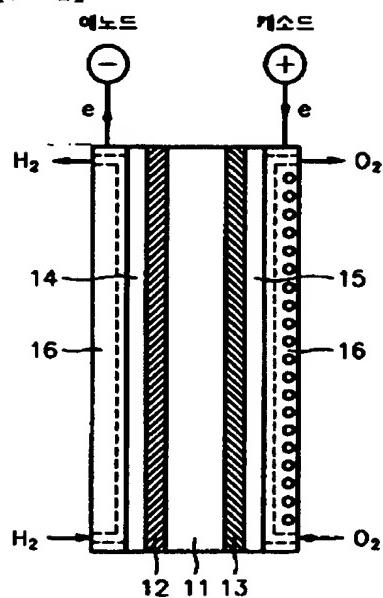
가교결합되는 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이온 전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

【청구항 8】

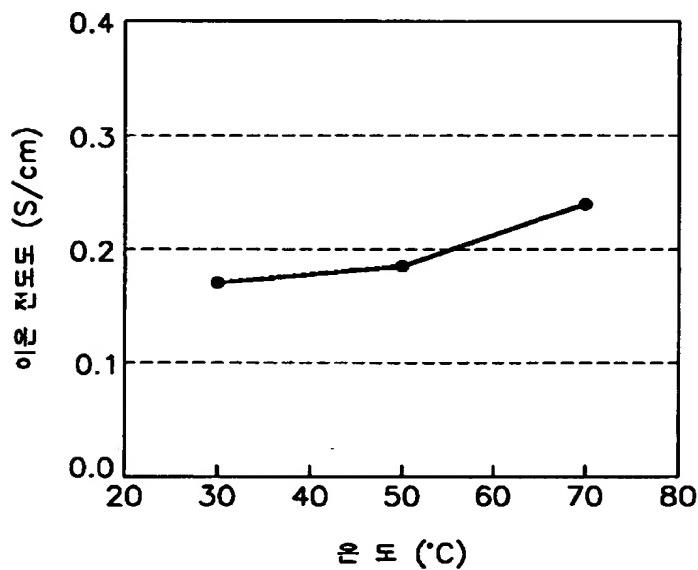
제7항에 있어서, 상기 가교성 모노머가,
디비닐벤젠, 디알릴에테르, 트리알릴에테르, 디글리시딜에테르 및 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 공중합체, 이를 포함하는 이온전도성 고분자 및 이를 구비한 연료전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



1020000037394

2000/9/2

【도 3】

